



⑮ BUNDESREPUBLIK
DEUTSCHLAND



DEUTSCHES
PATENT- UND
MARKENAMT

⑫ **Offenlegungsschrift**
⑩ **DE 101 47 650 A 1**

⑤ Int. Cl.⁷:
C 08 F 10/10
B 01 F 17/52

⑳ Aktenzeichen: 101 47 650.7
㉑ Anmeldetag: 27. 9. 2001
㉒ Offenlegungstag: 10. 4. 2003

DE 101 47 650 A 1

㉓ Anmelder:
BASF AG, 67063 Ludwigshafen, DE

㉔ Vertreter:
Patentanwälte Bardehle, Pagenberg, Dost,
Altenburg, Geissler, Isenbruck, 68165 Mannheim

㉕ Erfinder:
Hüffer, Stephan, Dr., 67063 Ludwigshafen, DE;
Schürmann, Gregor, Dr., 68723 Schwetzingen, DE;
Nörenberg, Ralf, Dr., 64572 Büttelborn, DE

Die folgenden Angaben sind den vom Anmelder eingereichten Unterlagen entnommen

⑤④ **Hydrophile Emulgatoren auf Basis von Polyisobutylen**

⑤⑦ Die Erfindung betrifft amphiphile Verbindungen und deren Mischungen sowie Verfahren zu ihrer Herstellung und deren Verwendung in Öl-In-Wasser-Emulsionen. Die Verbindungen sind aus einem lipophilen und einem hydrophilen Teil aufgebaut. Beide Teile sind durch einen sich von Bernsteinsäure ableitenden Linker untereinander verknüpft. Der lipophile Teil wird von einer Polyisobutylen-Gruppe mit einem zahlenmittleren Molekulargewicht M_n von 300 bis 10000 gebildet. Der hydrophile Teil zeichnet sich dadurch aus, dass mindestens zwei Polyethylenglykolketten vorliegen, die durch Umsetzung von -OH, -N(H)- und/oder -NH₂ mit Ethylenoxid hergestellt werden können. Dadurch wird eine globuläre, nicht-lineare Struktur des hydrophilen Teils erzielt, so dass der hydrophile Charakter der erfindungsgemäßen Verbindungen überwiegt und sich diese für Öl-In-Wasser-Emulsionen besonders gut eignen.

DE 101 47 650 A 1

[0001] Die vorliegende Erfindung betrifft Verbindungen auf Basis von Polyisobutylen sowie deren Mischungen, welche als Emulgatoren für Öl-in-Wasser-Emulsionen geeignet sind, Verfahren zur Herstellung solcher Verbindungen sowie die Emulsionen selbst.

[0002] Aus dem Stand der Technik sind Verbindungen verschiedenen Typs mit Emulgiereigenschaften bekannt. Unter anderem werden Derivate des mit einer Polyisobutylenylgruppe substituierten Bernsteinsäureanhydrids in verschiedenen Anwendungen eingesetzt. Da deren lipophiler Charakter jedoch meist überwiegt, werden sie als Emulgatoren für Wasser-in-Öl-Emulsionen, insbesondere für Wasser-in-Kraftstoff-Emulsionen, und kaum für Öl-in-Wasser-Emulsionen eingesetzt.

[0003] Die prioritätsältere, nicht-vorveröffentlichte DE-A 100 03 105 beschreibt den Einsatz von alkoxylierten Polyisobutylenen als Emulgatoren in Wasser-in-Kraftstoff-Emulsionen. Diese alkoxylierten Polyisobutylenen können durch die allgemeine Formel $R(-CH_2)_n(-O-A)_m-OH$ beschrieben werden. R ist dabei ein Polyisobutylen mit einer gewichtsmittleren Molmasse von 300 bis 2300, vorzugsweise 500 bis 2000. A ist ein Alkylrest mit 2 bis 8 Kohlenstoffatomen. Die Zahl m ist eine Zahl von 1 bis 200, die so gewählt ist, dass das alkoxylierte Polyisobutylen 0,2 bis 1,5 Alkylendioxid-Einheiten pro C_4 -Einheit, vorzugsweise 0,5 Alkylendioxid-Einheiten pro C_4 -Einheit, enthält; n ist entweder 0 oder 1.

[0004] Aus der GB-A 2,157,744 sind Bohrflüssigkeiten bekannt, die sowohl Pfropf- oder Blockcopolymere von Polycarbonsäuren und Polyethylenglykol als auch Verbindungen enthalten, die aus einem mit einer Polyisobutylenylgruppe substituierten Bernsteinsäureanhydrid, vorzugsweise mit einem zahlenmittleren Molekulargewicht M_n von 400 bis 5000, und Polyolen, Polyaminen, Hydroxycarbonsäuren oder Aminoalkoholen hergestellt werden.

[0005] Die US 4,708,753 offenbart Wasser-in-Kraftstoff-Emulsionen, die als Emulgatoren unter anderem Mono- oder Diaminsalze von Bernsteinsäure oder Monoaminsalze von Bernsteinsäurehalbestern oder Bernsteinsäurehalbamiden enthalten. Diese Halbestern oder Halbamide entstehen durch Umsetzung von Alkanolaminen, Polyaminen, Oligoalkoholen oder Polyolen mit Bernsteinsäureanhydriden, die mit C_{20} - C_{500} -Kohlenwasserstoffresten wie Polyisobutylenylgruppen substituiert sind. In den Beispielen werden nur die Salze von Bernsteinsäuren, deren Halbestern und Halbamiden beschrieben, die eine Polyisobutylenylgruppe mit einem zahlenmittleren Molekulargewicht von 950 bzw. 1700 tragen.

[0006] Die WO 00/15740 offenbart Wasser-in-Kraftstoff-Emulsionen, die als Emulgatoren zwei über einen Linker wie Alkanolamin, Polyamin oder Polyol verknüpfte Bernsteinsäurederivate enthalten, die mit Kohlenwasserstoffresten wie Polyisobutylenylgruppen substituiert sind, wobei in einem Ausführungsbeispiel das eine Bernsteinsäurederivat eine Polyisobutylenylgruppe mit 8 bis 25 C-Atomen und das andere Bernsteinsäurederivat eine Polyisobutylenylgruppe mit 50 bis 400 C-Atomen enthält.

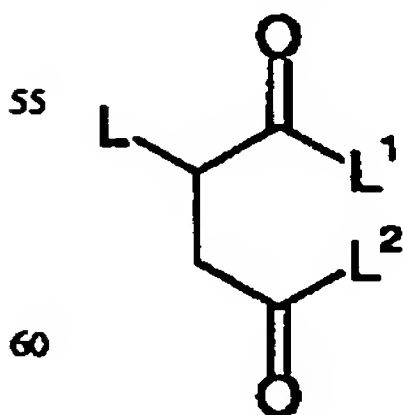
[0007] Die EP-A 0 156 572 beschreibt die Verwendung von oberflächenaktiven Substanzen (zur Herstellung von Wasser-in-Öl- oder Öl-in-Wasser-Emulsionen) auf der Basis von mit Polyisobutylenylgruppen substituierten Bernsteinsäurederivaten, vorzugsweise mit einem zahlenmittleren Molekulargewicht M_n von 400 bis 5000. Diese Bernsteinsäurederivate werden beispielsweise mit Aminosäuren, Hydroxysäuren, Polyolen, Polyaminen und Alkanolaminen umgesetzt und anschließend mit Phosphorsäure, Schwefelsäure oder Chlorsulfonsäure zur Reaktion gebracht, um anionischen Gruppen einzuführen. Als anionische Gruppen werden neben Phosphat-, Sulfat- und Sulfonat-Gruppen auch Phosphonat- und Carboxymethylgruppen erwähnt. Acidische anionische Gruppen können durch Umsetzung mit NH_3 , Aminen oder Alkanolaminen neutralisiert werden.

[0008] Die vorstehend genannten, aus dem Stand der Technik bekannten Verbindungen sind meist nicht oder nur schlecht als Emulgatoren für Öl-in-Wasser-Emulsionen geeignet. Sie weisen darüber hinaus hinsichtlich Herstellung und/oder Produkteigenschaften verschiedene Nachteile auf. Bei einigen Verbindungen fallen bei der Synthese in unterschiedlicher Ausbeute Nebenprodukte an, die – wenn sie nicht entfernt werden – die Einstellung einer gleichbleibenden Viskosität des Emulgators erschweren können. Nachteile können sich auch bei der Herstellung von Emulsionen ergeben; häufig weisen die Emulsionen nur eine ungenügende Stabilität auf, so dass bei der Lagerung eine Phasentrennung auftritt. Die verwendeten Emulgatoren müssen deshalb in hohen Konzentrationen eingesetzt werden, um die Ausbildung einer stabilen Emulsion zu ermöglichen.

[0009] Daher besteht ein Bedarf an Verbindungen, die als Emulgatoren in Öl-in-Wasser-Emulsionen eingesetzt werden können und die genannten Nachteile nicht aufweisen.

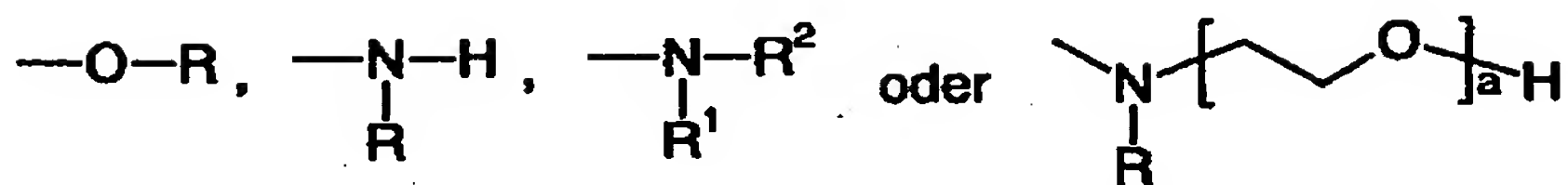
[0010] Der vorliegenden Erfindung liegt die Aufgabe zugrunde, weitere Verbindungen bereitzustellen, welche als Emulgatoren in Öl-in-Wasser-Emulsionen eingesetzt werden können.

[0011] Die obige Aufgabe wird gelöst durch Verbindungen der allgemeinen Formel (I)

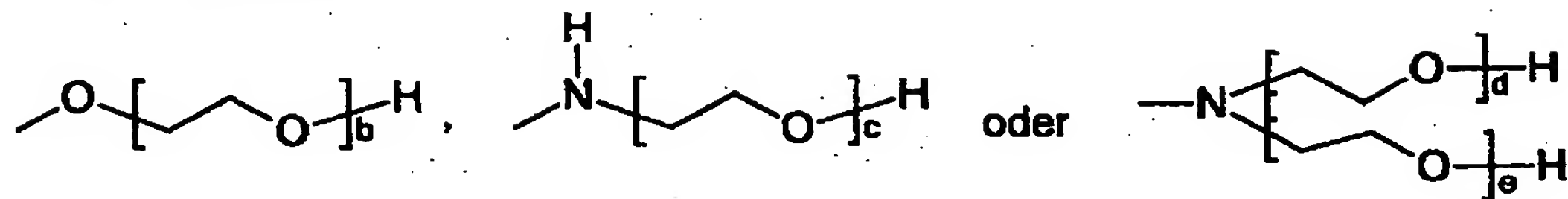


(I)

65 wobei -L für eine Polyisobutylenylgruppe mit einem zahlenmittleren Molekulargewicht M_n von 300 bis 10000 steht, $-L^1$ und $-L^2$ unabhängig voneinander für $-A^1$, $-A^2$, NH_2 oder für $-O^-M^+$ stehen, wobei einer der beiden $-A^1$ ist, oder $-L^1$ und $-L^2$ zusammen $>N-R$ sind, $-A^1$ die Bedeutung von

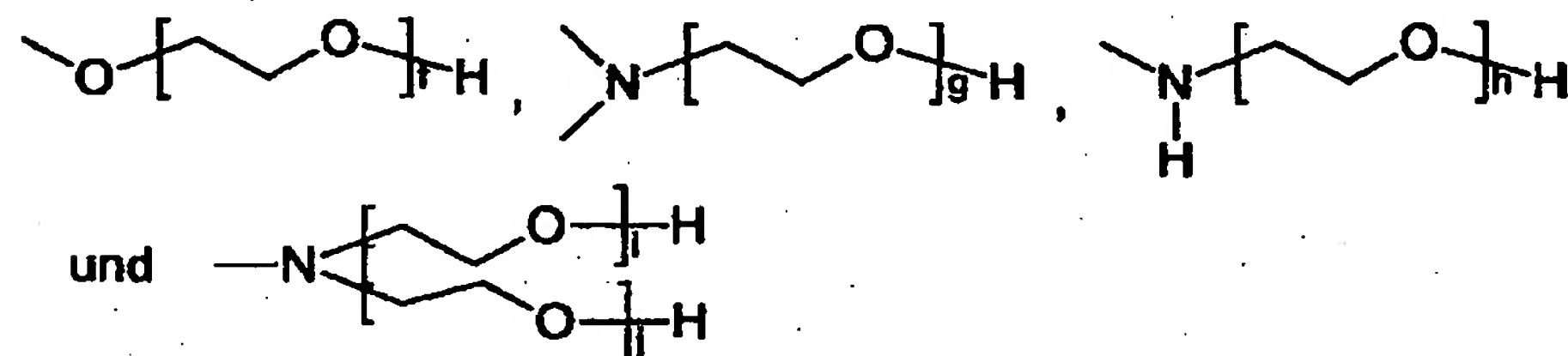


hat,
-A² die Bedeutung von



hat,
M⁺ für H⁺, ein Alkalimetallion, 0,5 Erdalkalimetallionen oder NH₄⁺ steht, wobei in NH₄⁺ ein oder mehrere H durch C₁-C₄-Alkylreste ersetzt sein können,

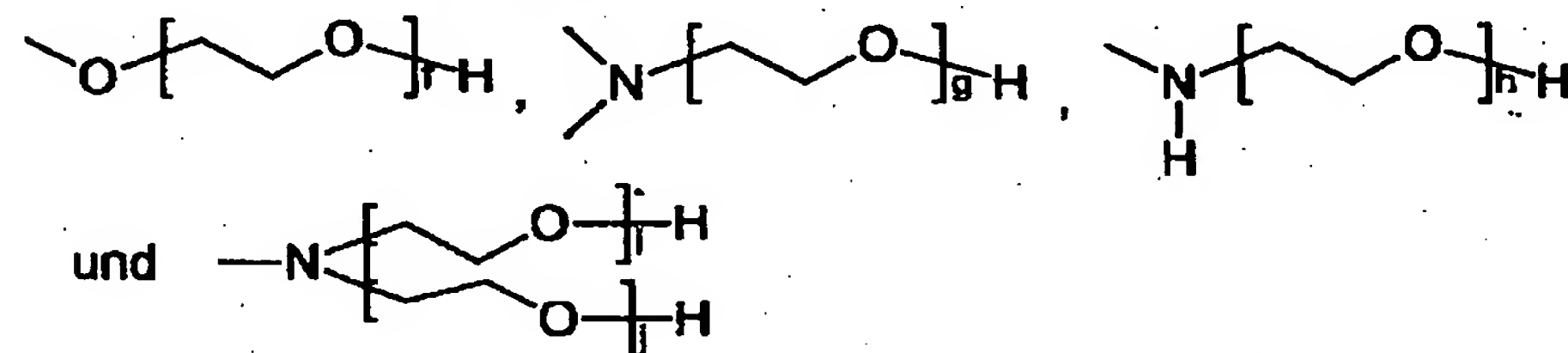
R für einen linearen oder verzweigten gesättigten C₃-C₁₂-Kohlenwasserstoffrest oder für einen cyclischen oder heterocyclischen gesättigten C₄-C₁₂-Kohlenwasserstoffrest steht, der mindestens zwei Bausteine ausgewählt aus der Gruppe



und
gegebenenfalls ein oder mehrere -OH, -NH₂, -NH₃⁺ und/oder -C(H)O trägt und/oder ein oder mehrere nicht benachbarte -O- und/oder -N(H)- enthält,

wobei in den -N(H)-, -NH₂ bzw. NH₃⁺ ein oder mehrere H durch C₁-C₄-Alkylreste ersetzt sein können,

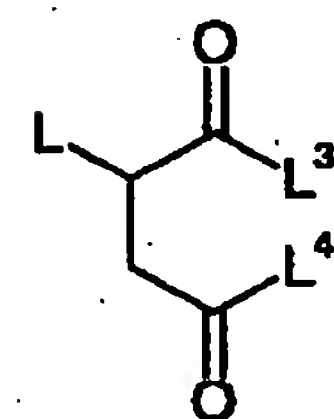
R¹ und R² unabhängig voneinander für einen linearen gesättigten C₂-C₁₂-Kohlenwasserstoffrest oder für einen verzweigten gesättigten C₃-C₁₂-Kohlenwasserstoffrest stehen, wobei die beiden Kohlenwasserstoffreste zusammen mindestens zwei Bausteine ausgewählt aus der Gruppe



und gegebenenfalls ein oder mehrere -OH, -NH₂, -NH₃⁺ und/oder -C(H)O tragen und/oder ein oder mehrere nicht benachbarte -O- und/oder -N(H)- enthalten, wobei in den -N(H), -NH₂ bzw. -NH₃⁺ ein oder mehrere H durch C₁-C₄-Alkylreste ersetzt sein können, und

a, b, c, d, e, f, g, h, i und j in den einzelnen Bausteinen gleich oder unterschiedlich und ganze Zahlen von 1 bis 50 sind.
[0012] Verbindungen der allgemeinen Formel (I), in denen -L¹ und -L² zusammen >N-R sind, liegen meist im Gemisch mit den entsprechenden offenkettigen Halbarniden vor – Verbindungen der allgemeinen Formel (I), in denen einer der beiden Substituenten -L¹ und -L² -OH und der andere -N(H)R ist.

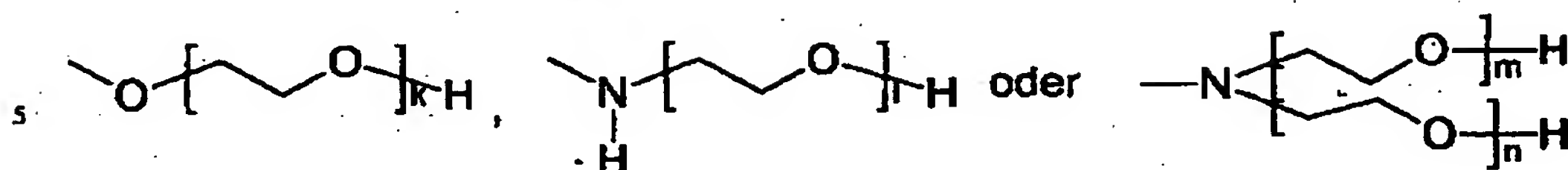
[0013] Gegenstand der Erfindung sind ebenfalls Verbindungen der allgemeinen Formel (II)



(II)

wobei -L für eine Polyisobutylenylgruppe mit einem zahlenmittleren Molekulargewicht M_n von 300 bis 10000 steht,

-L³ und -L⁴ unabhängig voneinander



sind, und

k, l und die Summe aus m und n in den einzelnen Einheiten gleich oder unterschiedlich und ganze Zahlen von 4 bis 50 sind.

[0014] Die Verbindungen der allgemeinen Formel (I) und (II) können sowohl einzeln als auch im Gemisch untereinander und miteinander eingesetzt werden, und zwar überall da, wo eine effiziente Herabsetzung der Oberflächenspannung und eine ausreichende chemische Beständigkeit gefordert ist. Gegenstand der Erfindung ist daher ihre Verwendung zur Herstellung von Emulsionen für die Metallverarbeitung (als Bestandteile von Schneidölen) und für die Emulsionspolymerisation, ihre Verwendung als Tenside anstelle von Fluortensiden in der Galvanochemie, ihre Verwendung zur Hydrophobierung von Metalloberflächen, ihre Verwendung als Schaumdämpfer und als Solubilisator für Öle in Wasch- und Reinigungsformulierungen bzw. zur Solubilisierung von Duftstoffen (Parfüms) und Pflegeölen für Kosmetikanwendungen (Haarpflegemittel wie Shampoo) etc. Die erfindungsgemäßen Verbindungen der allgemeinen Formel (I) und/oder (II) können darüber hinaus bei der Gerbung bzw. Waschung und Entfettung von Leder an Stelle von Alkylphenolethoxylaten, insbesondere von Nonylphenolethoxylaten, eingesetzt werden, sowie als Benetzungsmittel für Farben, Lacke und Klebstoffe auf wässriger Basis.

[0015] Die erfindungsgemäßen Verbindungen sind amphiphil, wobei der hydrophile Charakter überwiegt. Der lipophile Teil wird durch die Polyisobutylenylgruppe gebildet, die über den "Linker" Bernsteinsäure mit dem hydrophilen Teil verbunden ist. Dieser hydrophile Teil zeichnet sich dadurch aus, dass keine einzelne lineare Polyethylenglykolkette, sondern mehrere (mindestens zwei) Polyethylenglykolketten vorliegen. Dadurch wird eine globuläre, nicht-lineare Struktur des hydrophilen Teils bewirkt.

[0016] Von den erfindungsgemäßen Verbindungen der allgemeinen Formel (I) und (II) bevorzugt sind solche Verbindungen der allgemeinen Formel (I), in denen

i) der Anteil von A¹ + A² an der Verbindung der allgemeinen Formel (I) mindestens 15 Gew.-%, bevorzugt 30 Gew.-%, besonders bevorzugt 40 bis 60 Gew.-% beträgt, und/oder

ii) L für eine Polyisobutylenylgruppe mit einem zahlenmittleren Molekulargewicht M_n von 300 bis 1000 (niedermolekulare Verbindungen), insbesondere von 350 bis 950, besonders bevorzugt von 350 bis 750, oder für eine Polyisobutylenylgruppe mit einem zahlenmittleren Molekulargewicht M_n von 2000 bis 10 000 (hochmolekulare Verbindungen), insbesondere von 2000 bis 5500, besonders bevorzugt von 2200 bis 4500 steht, und/oder

iii1) einer der beiden Substituenten -L¹ und -L² -O-M⁺ und der andere -O-R, N(H)R oder NR¹R² ist und

R für einen linearen oder verzweigten gesättigten C₄-C₁₂-Kohlenwasserstoffrest steht, der 3 bis 10 Substituenten ausgewählt aus der Gruppe -O[CH₂-CH₂-O]_fH und -N(H)[CH₂-CH₂-O]_nH und gegebenenfalls ein oder mehrere -OH, -NH₂ und/oder -C(H)O trägt und/oder

ein oder mehrere -O- und/oder N(H)- enthält, und

f und h in den einzelnen Substituenten gleich oder unterschiedlich und ganze Zahlen von 1 bis 10 sind bzw.

R¹ und R² unabhängig voneinander für zwei lineare oder verzweigte gesättigte Kohlenwasserstoffreste mit insgesamt 4 bis 12 C-Atomen stehen, die zusammen insgesamt 3 bis 10 Substituenten ausgewählt aus der Gruppe -O[CH₂-CH₂-O]_fH und -N(H)[CH₂-CH₂-O]_nH und gegebenenfalls

ein oder mehrere -OH, -NH₂ und/oder -C(H)O tragen und/oder

ein oder mehrere -O- und/oder -N(H)- enthalten, und

f und h in den einzelnen Substituenten gleich oder unterschiedlich und ganze Zahlen von 1 bis 10 sind, oder

iii2) -L¹ und -L² zusammen > N-R sind, wobei

R für einen linearen oder verzweigten gesättigten C₄-C₁₂-Kohlenwasserstoffrest steht, der 3 bis 10 Substituenten ausgewählt aus der Gruppe -O[CH₂-CH₂-O]_fH und -N(H)[CH₂-CH₂-O]_nH und gegebenenfalls

ein oder mehrere -OH, -NH₂ und/oder -C(H)O trägt und/oder

ein oder mehrere -O- und/oder -N(H)- enthält, und

f und h in den einzelnen Substituenten gleich oder unterschiedlich und ganze Zahlen von 1 bis 10 sind.

[0017] Besonders bevorzugt sind Verbindungen der allgemeinen Formel (I),

j) in denen einer der beiden Substituenten -L¹ und -L² -O-M⁺ und der andere -O-R oder -N(H)R ist, und

R für einen linearen oder verzweigten gesättigten C₄-C₁₂-Kohlenwasserstoffrest steht,

der 3 bis 10, insbesondere 3 bis 6, -O[CH₂-CH₂-O]_fH-Substituenten und gegebenenfalls ein oder mehrere -OH und/oder -C(H)O trägt,

wobei f in den einzelnen -O[CH₂-CH₂-O]_fH-Substituenten gleich oder unterschiedlich und eine ganze Zahl von 1 bis 10 ist, oder

jj) in denen -L¹ und -L² zusammen > N-R sind, und

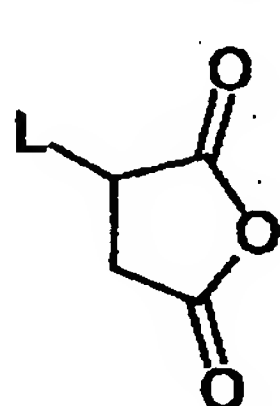
R für einen linearen oder verzweigten gesättigten C₄-C₁₂-Kohlenwasserstoffrest steht,

der 3 bis 10, insbesondere 3 bis 6, -O[CH₂-CH₂-O]_fH-Substituenten und gegebenenfalls ein oder mehrere -OH und/oder -C(H)O trägt,

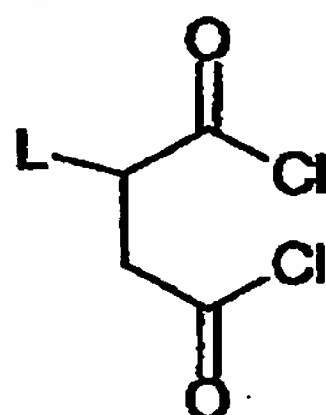
wobei f in den einzelnen -O[CH₂-CH₂-O]_fH-Substituenten gleich oder unterschiedlich und eine ganze Zahl von 1 bis 10 ist.

[0018] Die vorliegende Erfindung betrifft ebenfalls Verfahren zur Herstellung der Verbindungen der allgemeinen Formel (I), die folgende Verfahrensschritte enthalten:

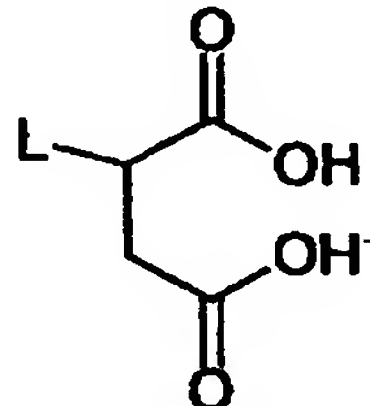
a) Umsetzung von Polyisobutylen mit Fumarsäuredichlorid, Fumarsäure, Maleinsäuredichlorid, Maleinsäure oder Maleinsäureanhydrid zu Verbindungen der allgemeinen Formel (IIIa), (IIIb) oder (IIIc),



(IIIa)



(IIIb)



(IIIc)

b) Umsetzung der durch Schritt a) erhaltenen Verbindungen der allgemeinen Formel (IIIa), (IIIb) oder (IIIc) mit einem polaren Reaktionspartner ausgewählt aus der Gruppe R^*OH , R^*NH_2 und R^1R^2NH und

c) Umsetzung der durch Schritt b) erhaltenen Reaktionsprodukte mit Ethylenoxid, sowie

d) gegebenenfalls Hydrolyse von vorhandenen $-COCl$ zu $-CO_2H$,

e) gegebenenfalls Überführung von vorhandenen $-CO_2H$ und/oder $-COCl$ mit NH_3 , Aminen oder (Erd)Alkalimetallsalzen in die entsprechenden Salze,

wobei R^* für einen linearen oder verzweigten gesättigten C_3-C_{12} -Kohlenwasserstoffrest oder für einen cyclischen oder heterocyclischen gesättigten C_4-C_{12} -Kohlenwasserstoffrest steht, der mindestens zwei Bausteine ausgewählt aus der Gruppe $-OH$, $-N(H)-$ und $-NH_2$ enthält und

gegebenenfalls ein oder mehrere $-NH_3^+$ und/oder $-C(H)O$ trägt und/oder ein oder mehrere nicht benachbarte $-O-$ enthält, R^1 und R^2 unabhängig voneinander für einen linearen gesättigten C_2-C_{12} -Kohlenwasserstoffrest oder für einen verzweigten gesättigten C_3-C_{12} -Kohlenwasserstoffrest stehen,

wobei die beiden Kohlenwasserstoffreste zusammen mindestens zwei Bausteine ausgewählt aus der Gruppe $-OH$, $-N(H)-$ und $-NH_2$ enthalten und

gegebenenfalls ein oder mehrere $-NH_3^+$ und/oder $-C(H)O$ tragen und/oder ein oder mehrere nicht benachbarte $-O-$ enthalten,

wobei in den $-N(H)-$, $-NH_2$ und/oder $-NH_3^+$ zwar ein oder mehrere H durch C_1-C_4 -Alkylreste ersetzt sein können, aber immer noch mindestens zwei Bausteine ausgewählt aus der Gruppe $-OH$, $-N(H)-$ und $-NH_2$ als solche vorliegen müssen.

[0019] Die Umsetzung von Polyisobutylen mit Fumarsäure, Maleinsäure oder deren oben genannten Derivaten erfolgt nach dem Fachmann bekannten Verfahren. Beispielsweise erfolgt die Umsetzung analog zu den in den DE-A 195 19 042, DE-A 43 19 671 und DE-A 43 19 672 beschriebenen Verfahren zur Umsetzung von Polyisobutylenen mit Maleinsäureanhydrid. Die Umsetzung mit Maleinsäureanhydrid ist bevorzugt.

[0020] Da bei der Umsetzung mit Maleinsäureanhydrid eine neue Doppelbindung entsteht, die ebenfalls mit Maleinsäureanhydrid reagieren kann, weisen die so erhältlichen mit einer Polyisobutylenkette substituierten Bernsteinsäureanhydride im allgemeinen ein Verhältnis von 0,9 bis 1,5, bevorzugt von 0,9 bis 1,1, Bernsteinsäureanhydridgruppe pro Polyisobutylenkette auf. Besonders bevorzugt trägt jede Polyisobutylenkette nur eine Bernsteinsäureanhydridgruppe.

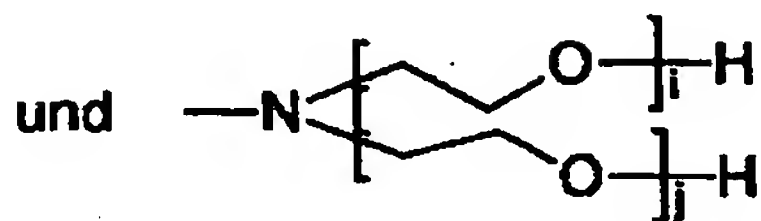
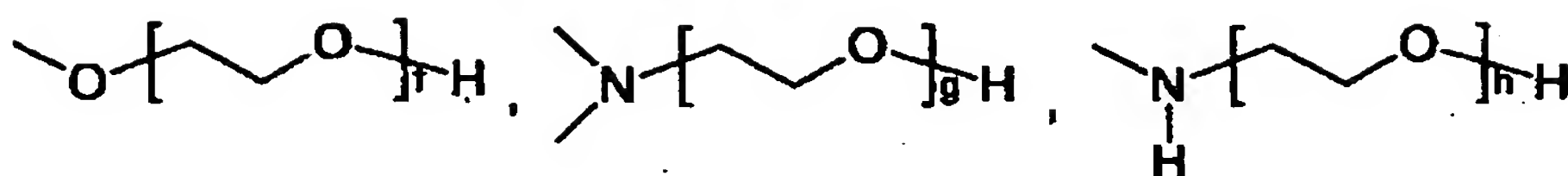
[0021] Durch die Umsetzung der substituierten Bernsteinsäurederivate der allgemeinen Formel (IIIa), (IIIb) bzw. (IIIc) mit einem polaren Reaktionspartner (Schritt b) des erfindungsgemäßen Verfahrens werden – gegebenenfalls unter Öffnung des Lactonrings (Verbindung (IIIa)) – Bernsteinsäurehalbester oder -halbamide erhalten.

[0022] Geeignete polare Reaktionspartner R^*OH , R^*NH_2 und R^1R^2NH sind Alkanolamine, Oligoamine, Polyamine, Oligoalkohole, Polyole sowie Monosaccharide, Disaccharide und Hydroxycarbonsäuren, die mindestens 3, bevorzugt 4 bis 11, besonders bevorzugt 4 bis 7, Bausteine ausgewählt aus der Gruppe $-OH$, $-N(H)-$ und $-NH_2$, sowie gegebenenfalls ein oder mehrere NH_3^+ und/oder $-C(H)O$ tragen und/oder nicht benachbarte $-O-$ enthalten. Hierbei können in den $-N(H)-$, $-NH_2$ und/oder NH_3^+ ein oder mehrere H durch C_1-C_4 -Alkylreste ersetzt sein. Jedoch muss gewährleistet sein, dass immer noch mindestens 3 Bausteine ausgewählt aus der Gruppe $-OH$, $-N(H)-$ und $-NH_2$ vorliegen, die mit Ethylenoxid oder dem Bernsteinsäureanhydrid reagieren können.

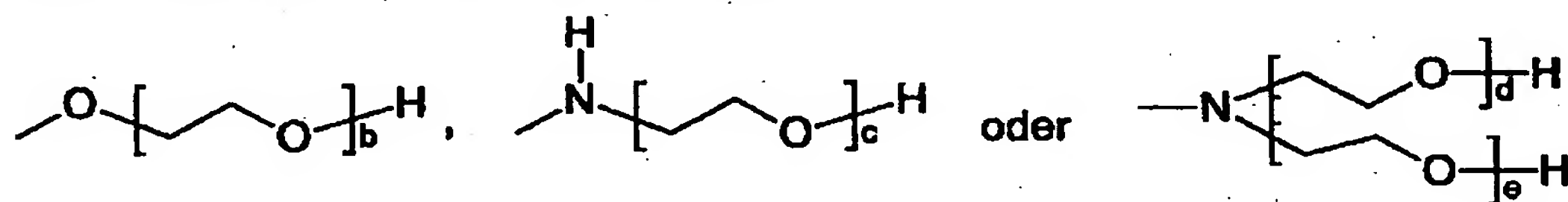
[0023] Beim Einsatz von Alkanolaminen reagieren die Hydroxy- und/oder Aminogruppen, so dass im allgemeinen Gemische von Bernsteinsäurehalbestern und Bernsteinsäurehalbamiden erhalten werden.

[0024] Das Umsetzungsverhältnis der substituierten Bernsteinsäurederivate (IIIa), (IIIb) bzw. (IIIc) zu den polaren Reaktionspartnern R^*OH , R^*NH_2 und R^1R^2NH beträgt im allgemeinen 1 : (0,75 bis 2), bevorzugt 1 : (0,8 bis 1,2), besonders bevorzugt 1 : 1.

[0025] Anschließend erfolgt eine Umsetzung der Reaktionsprodukte mit Ethylenoxid (Schritt c)), wodurch Polyethylenglykolketten aufgebaut werden. Hierbei werden die (in den angeknüpften polaren Reaktionspartnern) vorhandenen $-OH$, $-N(H)-$ und/oder $-NH_2$ zu



umgesetzt, wobei f, g, h, i und j in den einzelnen Bausteinen gleich oder unterschiedlich und ganze Zahlen von 1 bis 50, bevorzugt von 1 bis 10, sind. Es können unter Umständen auch die vorhandenen CO_2H -Gruppen und/oder die gegebenenfalls vorhandenen Amid-Stickstoffe der substituierten Bernsteinsäurederivate mit Ethylenoxid reagieren – zu Verbindungen der allgemeinen Formel (I) mit ---A^2 in der Bedeutung von



wobei b, c, d und e gleich oder unterschiedlich und ganze Zahlen von 1 bis 50, bevorzugt von 1 bis 10, sind.

[0026] Die Menge an Ethylenoxid wird entsprechend der gewünschten Länge der Polyethylen glykolketten gewählt, und liegt im allgemeinen in einem Bereich von 5 bis 50 mol Ethylenoxid/kg Bernsteinsäurederivat. Im allgemeinen werden Mischungen von Verbindungen der allgemeinen Formel (I) erhalten, die sich durch unterschiedlich lange Polyethylen glykolketten auszeichnen. Bevorzugt wird die Menge des Ethylenoxids so gewählt, dass der Anteil des hydrophilen Restes $\text{A}^1 + \text{A}^2$ an der Verbindung der allgemeinen Formel (I) mindestens 15 Gew.-%, bevorzugt 30 Gew.-%, besonders bevorzugt 40 bis 60 Gew.-%, beträgt.

[0027] Wird Malein- oder Fumarsäuredichlorid als Ausgangsmaterial eingesetzt, so werden die nach den genannten Reaktionsschritten a) bis c) noch vorhandenen ---COCl gegebenenfalls zu $\text{---CO}_2\text{H}$ hydrolysiert (Schritt d)).

[0028] Die vorhandenen ---COCl können jedoch auch direkt, ebenso wie vorhandene $\text{---CO}_2\text{H}$ mit NH_3 , Aminen, Alkalimetall- oder Erdalkalimetallsalzen zu den entsprechenden Salzen umgesetzt werden (Schritt e)).

[0029] Im allgemeinen werden in Schritt a) des Verfahrens zur Herstellung der Verbindungen der allgemeinen Formel (I) Polyisobutylen mit einem zahlenmittleren Molekulargewicht M_n von 300 bis 10 000, bevorzugt von 300 bis 1000 bzw. von 2000 bis 10 000, besonders bevorzugt von 350 bis 950 bzw. von 2000 bis 5500, ganz besonders bevorzugt von 350 bis 750 bzw. von 2200 bis 4500, eingesetzt.

[0030] Von den Polyisobutylenen mit einem zahlenmittleren Molekulargewicht M_n in den genannten Bereichen werden bevorzugt diejenigen eingesetzt, die einen hohen Gehalt an Vinylidengruppen haben. Darunter versteht man im Rahmen der vorliegenden Erfindung einen Anteil an Vinylidengruppen von ≥ 70 Mol-%, bevorzugt von ≥ 80 Mol-%, besonders bevorzugt von ≥ 85 Mol-%.

[0031] Besonders bevorzugt werden solche Polyisobutylen eingesetzt, die ein zahlenmittleres Molekulargewicht M_n in den oben genannten Bereichen, einen hohen Gehalt an Vinylidengruppen und eine einheitliche Polymergerüststruktur haben. Darunter werden im Rahmen der vorliegenden Erfindung Polyisobutylen verstanden, die zu mindestens 80 Gew.-%, bevorzugt zu mindestens 90 Gew.-%, besonders bevorzugt zu mindestens 95 Gew.-% aus Isobutyleneneinheiten aufgebaut sind.

[0032] Ganz besonders bevorzugt sind Polyisobutylen mit einem zahlenmittleren Molekulargewicht M_n in den genannten Bereichen, einem hohen Gehalt an Vinylidengruppen und einheitlicher Gerüststruktur, die eine Polydispersität $\leq 3,0$, bevorzugt von 1,1 bis 2,5, besonders bevorzugt von 1,1 bis 2,0, aufweisen. Unter Polydispersität versteht man den Quotienten M_w/M_n aus gewichtsmittlerem Molekulargewicht M_w und zahlenmittlerem Molekulargewicht M_n .

[0033] Polyisobutylen mit einem zahlenmittleren Molekulargewicht M_n in den genannten Bereichen, die im wesentlichen aus Isobutyleneneinheiten aufgebaut sind und einen hohen Gehalt an Vinylidengruppen aufweisen, sind beispielsweise unter der Handelsbezeichnung Glissopal® von der BASF AG Ludwigshafen erhältlich, wie Glissopal® 2300 mit einem M_n von 2300, Glissopal® 1000 mit einem M_n von 1000 und Glissopal® V 33 mit einem M_n von 550.

[0034] Geeignete Alkanolamine, Oligoamine, Polyamine, Oligoalkohole und Polyole, die zur Herstellung der erfindungsgemäßen Verbindungen der allgemeinen Formel (I) verwendet werden können, sind beispielsweise in der WO 00/15740 beschrieben.

[0035] Beispiele für Alkanolamine sind Diethanolamin, 2-Amino-2-methyl-1,3-propandiol, 2-Amino-2-ethyl-1,3-propandiol, N-(2-Hydroxypropyl)-N'-(2-aminoethyl)piperazin, Tris-(hydroxymethyl)aminomethan, Glucamin, Glucosamin, N-(3-Aminopropyl)-4-(2-hydroxyethyl)piperidin, N-(2-Hydroxyethyl)-1,3-diaminopropan, 1,3-Diamino-2-hydroxypropan, N-(2-Hydroxyethyl)ethylendiamin, N,N-Bis(2-hydroxyethyl)ethylendiamin, N-(2-Hydroxyethoxyethyl)ethylendiamin, 1-(2-Hydroxyethyl)piperazin, monohydroxypropylsubstituiertes Diethylentriamin, dihydroxypropyl-substituiertes Tetraethylenpentamin und N-(3-Hydroxybutyl)tetramethylendiamin.

[0036] Es können auch die Salze der genannten Alkanolamine eingesetzt werden. In diesen Salzen können gegebenenfalls ein oder mehrere der an N-Atome gebundenen H-Atome durch C_1 - C_4 Alkylgruppen ersetzt sein. Es muss jedoch gewährleistet sein, dass im Molekül – nach Reaktion mit einer Verbindung der allgemeinen Formel (IIIa), (IIIb) oder (IIIc) – immer noch mindestens 2 Bausteine (---OH , ---N(H) oder ---NH_2) vorliegen, die mit Ethylenoxid reagieren können.

[0037] Geeignete Oligoamine sind lineare oder verzweigte C_3 - C_{12} -Alkane, die mindestens drei Bausteine ausgewählt

aus der Gruppe -N(H)- und -NH₂ tragen. Beispiele sind Triethylentetramin, Tripropylentetramin, Tetraethylenpentamin, Pentaethylenhexamin und Hexaethylenheptamin.

[0038] Beispiele für geeignete Polyamine sind Polyalkylenpolyamine wie Polymethylenpolyamine, Polyethylenpolyamine, Polypropylenpolyamine, Polybutylenpolyamine und Polypentylenpolyamine; siehe auch "Ethylene Amines" in Kirk Othmer's "Encyclopedia of Chemical Technology", 2te Auflage, Band 7, S. 22-37, Interscience Publishers, New York 1965, die mindestens drei Bausteine ausgewählt aus der Gruppe -N(H)- und -NH₂ aufweisen.

[0039] Beispiele für geeignete Oligoalkohole und Polyole sind (Mono-, Di-)Pentaerythrit, 1,2,3-, 1,2,4-, 1,2,5- und 2,3,4-Hexantriol, 1,2,3- und 1,2,4-Butantriol, 2,2,6,6-Tetrakis(hydroxymethyl)cyclohexanol, 2-Hydroxymethyl-2-methyl-1,3-propandiol, 2-Hydroxymethyl-2-ethyl-1,3-propandiol, Sorbit, Mannit und Inosit.

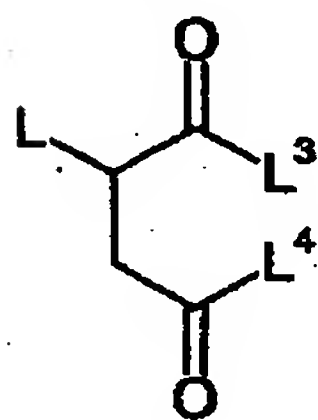
[0040] Prinzipiell sind alle Monosaccharide geeignet. Beispielhaft seien die C₅- und C₆-Aldosen und Ketosen wie Glucose und Fructose erwähnt.

[0041] Bevorzugt ist die Umsetzung mit Alkanolaminen wie Diethanolamin, Triethanolamin, Tris(hydroxymethyl)aminomethan, Oligoalkoholen wie Sorbit und Pentaerythrit bzw. Monosacchariden wie Pentosen und Hexosen.

[0042] Geeignete Amine für die Salzbildung in Schritt e) des erfindungsgemäßen Verfahrens sind primäre, sekundäre und tertiäre Amine, die lineare C₁-C₄- oder verzweigte C₃-C₆-Alkylgruppen tragen. Diese Alkylgruppen können auch mit einer oder mehreren -OH substituiert sein. Beispiele sind Diethylamin, Diisopropylamin, Trimethylamin, Mono-, Di- und Triethanolamin und Tris(hydroxymethyl)aminomethan.

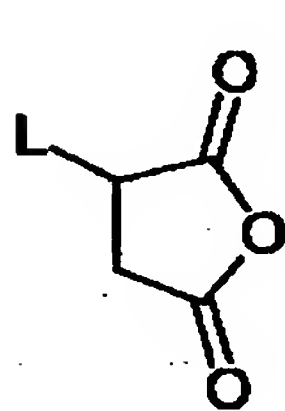
[0043] Geeignete Alkalimetall- und Erdalkalimetallsalze sind die Hydroxide und Oxide von Li, Na, K, Mg und Ca. Bei Verwendung der Hydroxide arbeitet man mit stöchiometrischen Mengen, da sonst eine Hydrolyse der Bernsteinsäureester eintritt.

[0044] Die vorliegende Erfindung betrifft ebenfalls Verfahren zur Herstellung der Verbindungen der allgemeinen Formel (II), die folgende Verfahrensschritte enthalten:

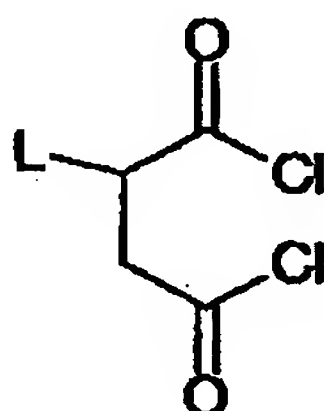


(II)

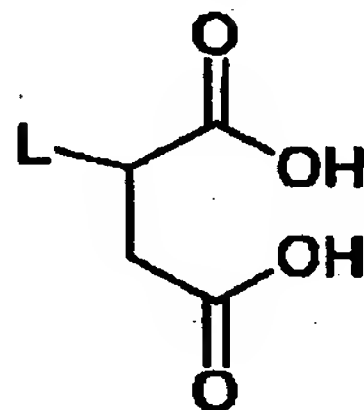
α) Umsetzung von Polyisobutylen mit Fumarsäuredichlorid, Fumarsäure, Maleinsäuredichlorid, Maleinsäure oder Maleinsäureanhydrid zu Verbindungen der allgemeinen Formel (IIIa), (IIIb) oder (IIIc),



(IIIa)



(IIIb)

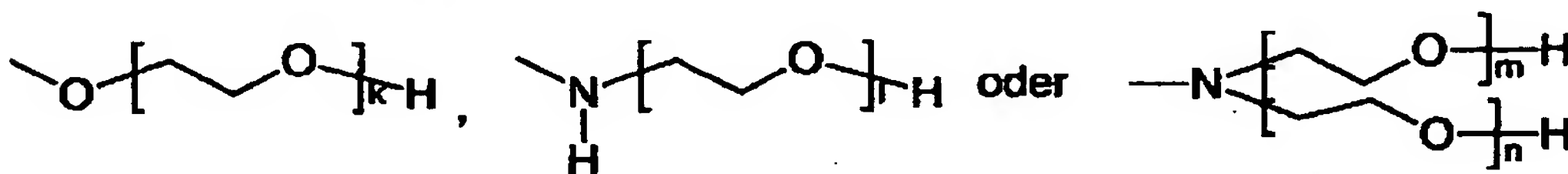


(IIIc)

β) gegebenenfalls Umsetzung der Verbindungen (IIIa) und (IIIc) mit Ammoniak, Ethanolamin oder Diethanolamin,

γ) Umsetzung der durch die Schritte α) und β) erhaltenen Verbindungen mit Ethylenoxid, Oligo- oder Polyethylenglykol,

wobei -L für eine Polyisobutylenylgruppe mit einem zahlenmittleren Molekulargewicht M_n von 300 bis 10000 steht, -L³ und -L⁴ unabhängig voneinander



sind, und

k, l und die Summe aus m und n in den einzelnen Einheiten gleich oder unterschiedlich und ganze Zahlen von 4 bis 50 sind.

[0045] Die Durchführung der Schritte α) und γ) erfolgt analog zu den Schritten a) und c) des zur Herstellung von Verbindungen der allgemeinen Formel (I) beschriebenen Verfahrens. Die Umsetzung mit Polyethylenglykol erfolgt nach dem Fachmann bekannten Verfahren. Das Oligo- oder Polyethylenglykol weist 4 bis 50 Ethylenglykol-Einheiten auf.

[0046] Die erfindungsgemäßen Verbindungen und deren Mischungen sind in vielfältiger Weise anwendbar, z. B. als

Solubilisator für Öle, als Schaumdämpfer, als Hydrophobiermittel (Metalle) und allgemein zur Herstellung von Öl-in-Wasser-Emulsionen. Die erfindungsgemäßen Verbindungen und deren Mischungen lassen sich zudem als chemisch inerte Tenside in der Galvanochemie einsetzen.

[0047] Die erfindungsgemäßen Verbindungen und deren Mischungen eignen sich als Emulgatoren für Öl-in-Wasser-Emulsionen, bei denen die Öl-Phase von Paraffinen, Mineralölen, pflanzlichen Ölen, tierischen Ölen und Fetten und/oder Silikonölen gebildet wird.

[0048] Besonders vorteilhaft werden die erfindungsgemäßen Verbindungen und deren Mischungen als Emulgatoren für Öl-in-Wasser-Emulsionen eingesetzt, bei denen die Öl-Phase von Paraffinen, Mineralölen und pflanzlichen Ölen gebildet wird.

[0049] Generell ist eine Aufreinigung der erfindungsgemäßen Verbindungen und ihrer Zwischenprodukte nicht notwendig; lediglich beispielsweise bei Verwendung dieser Verbindungen als Emulgatoren für Öl-in-Wasser-Emulsionen im Kosmetik- oder pharmazeutischen Bereich kann gegebenenfalls eine Aufreinigung nötig sein.

[0050] Die Verwendung erfindungsgemäßer Verbindungen und deren Mischungen als Emulgatoren bei der Herstellung von Öl-in-Wasser-Emulsionen ist ebenso Gegenstand der Erfindung wie die Öl-in-Wasser-Emulsionen selbst. Erfindungsgemäße Öl-in-Wasser-Emulsionen enthalten im allgemeinen 60 bis 95 Gew.-% Wasser, 3 bis 35 Gew.-% Öl und 0,2 bis 10 Gew.-% mindestens einer erfindungsgemäßen Verbindung.

[0051] Die Öl-in-Wasser-Emulsionen nach der vorliegenden Erfindung können neben den oben erwähnten Bestandteilen noch weitere Komponenten aufweisen. Dies sind zum Beispiel weitere Emulgatoren wie Natriumlaurylsulfat, (quartäre) Ammoniumsalze wie Ammoniumnitrat, Alkylglykoside, Lecithine, Polyethylenglykolether und -ester, Sorbitanoleate, -stearate und -ricinolate, C₁₃-Oxoalkoholethoxylate und Alkylphenoethoxylate, sowie Blockcopolymere aus Ethylenoxid und Propylenoxid, wie die Pluronic®-Typen der BASF AG Ludwigshafen. Bevorzugt werden als weitere Emulgatoren Sorbitanmonooleat, C₁₃-Oxoalkoholethoxylate und Alkylphenoethoxylate, beispielsweise Octyl- und Nonylphenoethoxylate, verwendet.

[0052] Bevorzugt wird für die erfindungsgemäßen Öl-in-Wasser-Emulsionen eine Kombination aus einem oder mehreren der oben genannten weiteren Emulgatoren zusammen mit den erfindungsgemäßen Verbindungen verwendet.

[0053] Werden diese weiteren Emulgatoren eingesetzt, so geschieht dies in Mengen von 0,5 bis 5 Gew.-%, vorzugsweise 1 bis 2,5 Gew.-%, bezogen auf die Gesamtzusammensetzung. Die Menge dieses weiteren Emulgators wird dabei so gewählt, dass die Gesamtmenge an Emulgator die für die erfindungsgemäßen Verbindungen alleine angegebene Menge von 0,2 bis 10 Gew.-% nicht überschreitet.

[0054] Zur Herstellung der erfindungsgemäßen Öl-in-Wasser-Emulsionen werden die erfindungsgemäßen Verbindungen mit dem Wasser, dem Öl und den weiteren, optional verwendbaren Komponenten vermischt und in an sich bekannter Weise emulgiert. Beispielsweise kann die Emulgierung in einem Rotormischer, per Mischdüse oder per Ultraschallsonde erfolgen. Besonders gute Ergebnisse wurden erzielt, wenn eine Mischdüse des Typs verwendet wurde, wie sie in der DE-A 198 56 604 beschrieben wird. Öl-in-Wasser-Emulsionen für die Emulsionspolymerisation lassen sich ebenso herstellen wie Öl-in-Wasser-Emulsionen für den Kosmetikbereich, da sich die Duftstoffe und Pflegeöle solubilisieren lassen.

[0055] Die erfindungsgemäßen Verbindungen weisen neben ihren oberflächenaktiven, grenzflächenaktiven und emulgierenden Eigenschaften auch korrosionsinhibierende und verschleißmindernde Eigenschaften auf.

[0056] Weitere übliche – in Öl-in-Wasser-Emulsionen enthaltene – Komponenten sind beispielsweise Antioxidantien, Stabilisatoren, Verschleißschutz-Additive, Farbstoffe und Biozide wie Glutardialdehyd oder Glyoxal.

[0057] Beispiele für Stabilisatoren sind solche auf Basis von Aminen wie p-Phenylendiamin, Dicyclohexylamin oder Derivaten hiervon oder von Phenolen wie 2,4-Di-tert.-Butylphenol oder 3,5-Di-tert.-butyl-4-hydroxyphenylpropionsäure.

[0058] Die Erfindung wird nun in den nachfolgenden Beispielen näher erläutert.

Ausführungsbeispiele

Beispiel 1

Herstellung der Verbindungen der allgemeinen Formel (I)

[0059] Die Zusammensetzung der hergestellten Verbindungen findet sich in Tabelle 1.

[0060] Als Polyisobutylen wurde Glissopal® der BASF AG Ludwigshafen mit einem zahlenmittleren Molekulargewicht M_n von 550 bis 1000, einem Anteil an Vinylidenendgruppen von > 70 Mol.-%, einer Polydispersität M_w/M_n im Bereich von 1,1 bis 1,4 und einer Polymergerüststruktur mit mehr als 85 Gew.-% Isobutylen-Einheiten verwendet. Dieses Polyisobutylen diente als Ausgangsmaterial für die Synthese von mit einer Polyisobutylenyl-Gruppe substituiertem Bernsteinsäureanhydrid (PIBSA; = polyisobutylene succinic anhydride).

[0061] Als Lösungsmittel wurden Mihagol, ein Gemisch von C₁₀-C₁₂-Paraffinen, der Firma Wintershall AG mit Sitz in Kassel, oder Solvesso® 150, ein Gemisch aromatischer Kohlenwasserstoffe, der ExxonMobil Chemical mit Sitz in Houston eingesetzt.

[0062] Als Ionenaustauscher wurde der unter dem Namen Ambossol® kommerziell erhältliche der Firma Clariant GmbH – Sulzbach eingesetzt.

[0063] Die Maleimierung der Polyisobutylene zu den entsprechenden Bernsteinsäureanhydriden erfolgte nach an sich bekannten Methoden und ist zum Beispiel in der DE-A 195 19 042, der DE-A 43 19 671 und der DE-A 43 19 672 beschrieben.

[0064] Die erhaltenen Verbindungen wurden über die Säurezahl, die OH-Zahl, das zahlenmittlere Molekulargewicht M_n , das über Gelpermeationschromatographie bestimmt wurde, und die Polydispersität M_w/M_n charakterisiert. M_w wurde ebenfalls über Gelpermeationschromatographie bestimmt. Die OH-Zahl wurde lösungsmittelbereinigt bestimmt, d. h. dass die OH-Zahl der Verbindungen im jeweiligen Lösungsmittel gemessen und dann auf die Reinsubstanz extra-

poliert wurde.

Tabelle 1

Parameter zur Herstellung der Verbindungen der allgemeinen Formel (I)

Vbdg. = Verbindung

Ver- bin- dung	Glissopal®		Verseifungs- zahl von PIBSA	Polarer Reaktionspartner	Menge an Ethylen- oxid [mol/kg]
	M _n	M _w /M _n			
A	550	1,23	148	(HO-CH ₂) ₃ -CNH ₂	7 (Vbdg. A1) bzw. 11 (Vbdg. A2)
B	1000	1,31	97	(HO-CH ₂) ₃ -CNH ₂	6 (Vbdg. B1) bzw. 10 (Vbdg. B2)
C	550	1,23	148	(HO-CH ₂ -CH ₂) ₂ NH	8
D	750	1,34	120	D-Sorbit	8 (Vbdg. D1) bzw. 12 (Vbdg. D2)
E	1000	1,31	97	Pentaerythrit	10

Tabelle 2

Charakterisierung der Verbindungen der allgemeinen Formel (I)

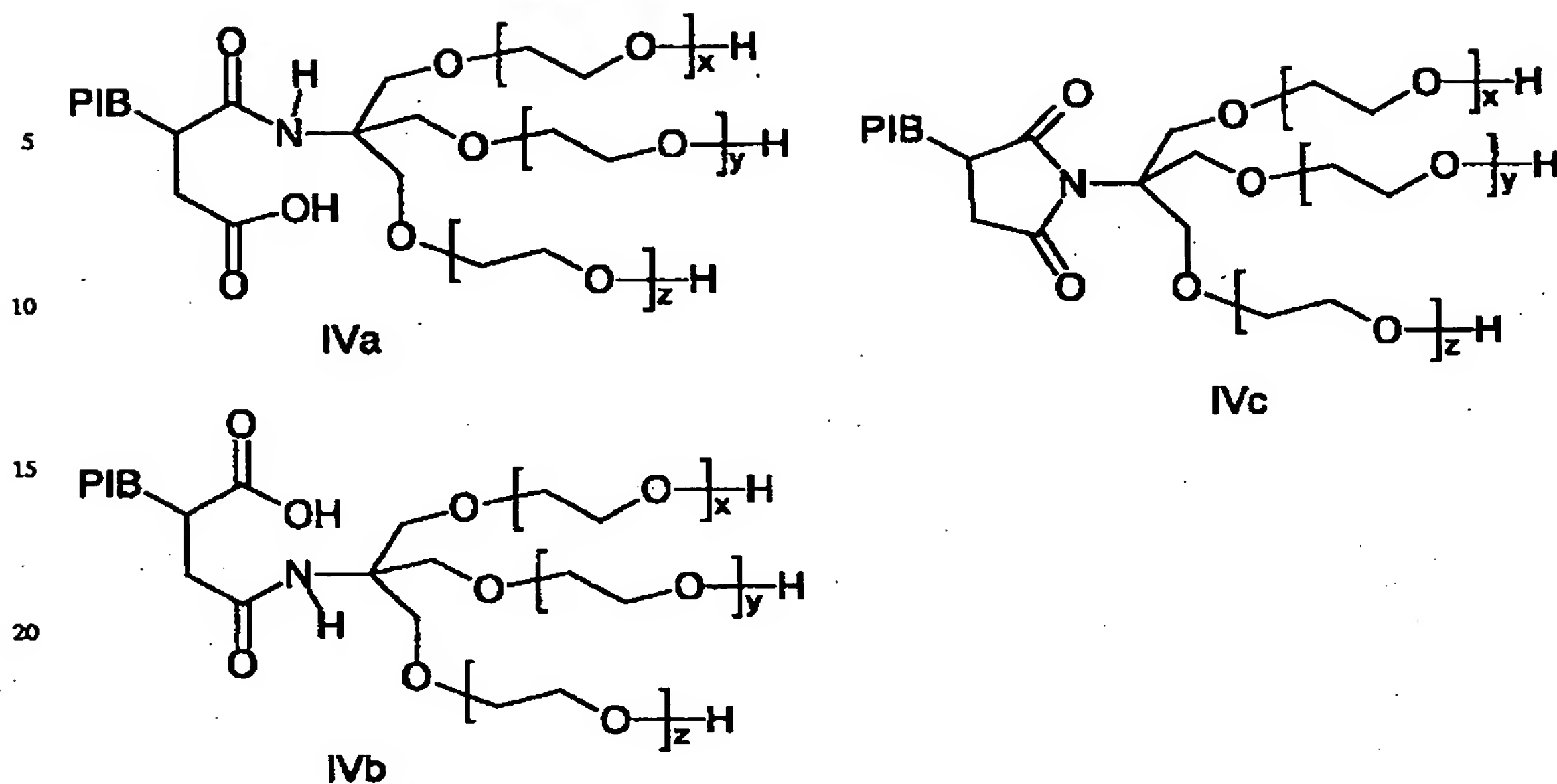
Verbindung	M _n	M _w /M _n	OH-Zahl	Säurezahl
A1	970	1,31	195	0,7
A2	1120	1,34	173	0,9
B1	1500	1,45	131	1,0
B2	1730	1,47	110	0,7
C	1010	1,43	149	nicht bestimmt
D1	1400	1,56	204	32,0
D2	1580	1,60	175	28,0
E	2050	1,63	106	19,4

Herstellung der Verbindung A

[0065] Ein 2 l-Vierhalskolben mit Rührer, Destillationsbrücke und Thermoelement wird mit 525 g PIBSA 550, 650 g Mihagol und 175 g Trihydroxymethylaminomethan (IRIS) befüllt. Das Gemisch wird stufenweise auf 130°C bzw. 170°C erwärmt. Freigesetztes Wasser wird per Stickstoffstrom entfernt; die Reaktionsdauer beträgt 3 Stunden. (Die OH-Zahl wurde lösungsmittelbereinigt zu 250 bestimmt.)

[0066] Es wird eine 50 Gew.-%-ige Lösung in Mihagol hergestellt. Gemäß Standardverfahren wird dann mit Ethylenoxid und Kaliumtertbutylat als Katalysator umgesetzt. Es werden zwei Ethoxylierungsgrade mit 7 mol bzw. 11 mol Ethylenoxid/kg Lösung eingestellt (Produkte A¹ und A²). Das orangebraune Produkt wird unter Zusatz von 5 g Wasser und 10 g des Ionenaustauschers Ambossol® je 100 g Produktlösung 60 Minuten bei 60°C gerührt und anschließend filtriert.

[0067] Man erhält jeweils ein Gleichgewichtsgemisch aus den Halbamiden (IVa) und (IVb) und Imid (IVc). PIB steht für eine Polyisobutylengruppe. x, y und z sind ganze Zahlen, deren Summe 7 bzw. 11 ist.



Herstellung der Verbindung B

[0068] Ein 2 l-Vierhalskolben mit Rührer, Destillationsbrücke und Thermoelement wird mit 690 g PIBSA 1000, 650 g Solvesso® 150 und 150 g Trihydroxymethylaminomethan (TRIS) befüllt. Das Gemisch wird stufenweise auf 130°C bzw. 170°C erwärmt. Freigesetztes Wasser wird per Stickstoffstrom entfernt; die Reaktionsdauer beträgt 3 Stunden. (Die OH-Zahl wurde lösungsmittelbereinigt zu 158 bestimmt.)

[0069] Es wird eine 50 Gew.-%-ige Lösung in Solvesso® 150 hergestellt. Gemäß Standardverfahren wird dann mit Ethylenoxid und Kaliumtertbutylat als Katalysator umgesetzt. Es werden zwei Ethoxylierungsgrade mit 6 mol bzw. 10 mol Ethylenoxid/kg Lösung eingestellt (Produkte B1 und B2). Die Aufarbeitung erfolgt analog zu Verbindung A.

Herstellung der Verbindung C

[0070] Ein 1 l-Vierhalskolben mit Rührer, Tropftrichter und Thermoelement wird mit 250 g PIBSA 550 befüllt und auf 90°C erwärmt. 67 g Diethanolamin werden via Tropftrichter binnen 5 Minuten zudosiert. Das Gemisch wird stufenweise auf 130°C bzw. 170°C erwärmt. Nach 2 Stunden bei 170°C wird das braune Reaktionsprodukt mit Solvesso® 150 auf eine 50 Gew.-%-ige Lösung verdünnt und bei 100°C filtriert. Gemäß Standardverfahren wird dann mit 8 mol Ethylenoxid/kg Lösung und Kaliumtertbutylat als Katalysator umgesetzt. Die Aufarbeitung erfolgt analog zu Verbindung A.

Herstellung der Verbindung D

[0071] Ein 1 l-Vierhalskolben mit Rührer, Destillationsbrücke und Thermoelement wird mit 370 g PIBSA 750 und 60 g D-Sorbit befüllt. Das Gemisch wird stufenweise auf 160°C bzw. 220°C erwärmt. Freigesetztes Wasser wird per Stickstoffstrom entfernt; nach 3 Stunden bei 220°C wird mit 200 g Solvesso® 150 auf eine 50 Gew.-%-ige Lösung verdünnt und heiß filtriert. Die gelbe Produktlösung wird mit 8 bzw. 12 mol Ethylenoxid/kg Lösung und Kaliumtertbutylat als Katalysator zu den Verbindungen D1 und D2 umgesetzt. Die Aufarbeitung erfolgt analog zu Verbindung A.

Herstellung der Verbindung E

[0072] Ein 1 l-Vierhalskolben mit Rührer, Destillationsbrücke und Thermoelement wird mit 550 g PIBSA 1000 und 65 g Pentaerythrit befüllt. Das Gemisch wird stufenweise auf 180°C bzw. 245°C erwärmt. Freigesetztes Wasser wird per Stickstoffstrom entfernt; nach 3 Stunden bei 245°C wird mit Solvesso® 150 auf eine 50 Gew.-%-ige Lösung verdünnt und heiß filtriert. Gemäß Standardverfahren wird dann mit 10 mol Ethylenoxid/kg Lösung und Kaliumtertbutylat als Katalysator umgesetzt. Die Aufarbeitung erfolgt analog zu Verbindung A.

Beispiel 2

Anwendungsbeispiele der Verbindungen der allgemeinen Formel (I)

Schaumdämpfung Bier-Leimtest)

[0073] In Anlehnung an die bei der Flaschenwäsche vorkommende Verschmutzung wird eine alkalische Mischung aus Bier, Etikettenkleber und Papierkleister angesetzt. 750 ml dieser Prüflösung werden mit 0,2 g/l einer Verbindung der all-

gemeinen Formel (I) versetzt und kontinuierlich mit 900 ml/min umgepumpt. Über einen Temperaturbereich von 7°C bis 80°C wird die Schaumhöhe abgelesen. Ohne Zusatz von Tensid beträgt die Schaumhöhe bei 20°C 2,5, bei 40°C 5,0 und bei 60°C 8,0. Im Vergleichsbeispiel wurde Emulan HE 50, ein Alkoholethoxylat der Firma BASF AG Ludwigshafen eingesetzt.

[0074] Mit Verbindung A2 wird eine hervorragende Schaumdämpfung im Temperaturbereich bis 50°C erzielt, während D und E im gesamten Temperaturbereich eine gute bis sehr gute Schaumdämpfung zeigen.

Tabelle 3

Schaumhöhen unter Einsatz von Tensidlösungen bei unterschiedlichen Temperaturen

Temperatur	Schaumhöhe Verbindung A2	Schaumhöhe Verbindung D	Schaumhöhe Verbindung E	Schaumhöhe Emulan HE 50
7°C	0	2,5	3,5	5,5
10°C	0,3	3,0	3,5	5,3
15°C	0,3	2,5	3,5	5,0
20°C	1,2	2,4	3,5	4,0
25°C	1,6	2,7	3,5	3,0
30°C	1,9	2,5	3,5	3,5
35°C	2,6	2,4	2,5	3,0
40°C	3,0	2,3	2,5	3,0
45°C	3,9	2,7	2,5	3,0
50°C	4,4	2,9	2,3	3,5
55°C	5,0	3,2	2,3	4,0
60°C	4,8	3,2	2,5	4,0
70°C	5,1	2,9	2,6	3,0
80°C	5,0	3,8	3,0	2,5

Hydrophobierung von Metalloberflächen

[0075] VA-Stahl-Prüfbleche werden zunächst in Dichlormethan gereinigt. Danach wird eine wäßrige 0,01 Gew.-%-ige Lösung einer Verbindung der allgemeinen Formel (I), gegebenenfalls unter Addition eines neutralen Solubilisators, wie z. B. Lutensol FA 10K, ein Pettaminethoxylat der Firma BASF AG Ludwigshafen, hergestellt und die Bleche werden 1-2 Tage in dieser Lösung gelagert. Nach Entnahme und Spülen mit VB-Wasser werden die Bleche getrocknet. Ein Wassertropfen wird vorsichtig mit einer Spritze aufgelegt. Der Kontaktwinkel wird mit Hilfe eines Goniometers (Typ G2) der Firma Krüss mit Sitz in Hamburg im Vergleich zur unbehandelten Probe gemessen. Je größer der Kontaktwinkel ist, desto geringer ist die Kontaktfläche zwischen Wassertropfen und Metalloberfläche.

[0076] Die Probe unter Einsatz der Verbindung D zeigt einen Kontaktwinkel von 90°; die Probe unter Einsatz der Verbindung A1 zeigt einen Kontaktwinkel von 97°. Demgegenüber findet man bei einem unbehandelten, gereinigten Blech einen Wert von ca. 70°. Demzufolge findet durch Behandlung mit Verbindungen der allgemeinen Formel (I) enthaltenden Lösungen eine Hydrophobierung von Metalloberflächen statt.

Solubilisierung von Ölen

[0077] Eine Verbindung der allgemeinen Formel (I) wird mit einem Mineralöl (z. B. Mithagol) im Verhältnis 1 : 1 w/w (Gew.-%) gemischt. Gibt man diese Mischung unter Rühren tropfenweise in Wasser, so erhält man eine klare bis opake Lösung. Mit den Verbindungen A1, A2 und B2 erhält man in diesem Test eine klare Lösung. Führt man diesen Test mit dem Mineralöl ohne Zusatz einer Verbindung der allgemeinen Formel (I) durch, so schwimmen die Öltropfen auf der Flüssigkeitsoberfläche. D. h. dass nur durch den Zusatz von Verbindungen der allgemeinen Formel (I) eine Solubilisierung von Ölen in Wasser stattfindet.

Schmierfähigkeitsverbessernde Eigenschaft

[0078] Zur Prüfung der Schmierwirkung in Kühlschmiermitteln wird der Reibverschleiß mit Hilfe der Reichert-Verschleißwaage durchgeführt. Bei einem Auflagengewicht von 1,5 kg (entspr. 30 kg Gesamtbelastung) wird eine Laufstrecke von 110 m abgefahren. Die Geschwindigkeit beträgt 111 m/min. Eine wäßrige 1 Gew.-%-ige Lösung von Verbin-

dung E, die 3 Gew.-% Lutensol FA 10K, ein Fettaminethoxylat der Firma BASF AG Ludwigshafen enthält, führt nach 22 m Laufstrecke zu einem Schmiereffekt und verhindert einen weiteren Materialabtrag. Die Temperaturdifferenz beträgt 11,5 Kelvin. Mit Verbindung C beobachtet man bereits nach 18 m den oben genannten Effekt.

[0079] Im Vergleich dazu führt ein standardmäßig in Kühlschmiermitteln eingesetztes Produkt, Pluronic® PE 6100, ein Polyethylenglykol-Polypropylenglykol-Copolymer der Firma BASF AG Ludwigshafen, bei vergleichbarer Konzentration zu einem höheren Verschleiß: erst ab 29 m tritt Schmierwirkung ein, wobei die Temperaturdifferenz 20,3 Kelvin beträgt.

Bestimmung der kritischen Mizell-Bildungs-Konzentrationen (CMC-Werten) und der Oberflächenspannung

[0080] Die CMC wurde nach DIN 53914 bestimmt. Die CMC ergibt die Konzentration von Tensiden in wäßriger Lösung an, bei der die Mizellbildung beginnt, bzw. bei der durch Konzentrationserhöhung kein weiteres Absenken der Oberflächenspannung erfolgt.

[0081] Es wird eine wäßrige Lösung der zu untersuchenden Verbindung der allgemeinen Formel (I) hergestellt und diese in die vorher sorgfältig gespülte und mit Ethanol ausgebrannte Kristallisierschale gefüllt. Der Platin-/Iridiumring wird vor der Messung in destilliertem Wasser und Ethanol gespült, ausgeglüht und in die Vorrichtung des Tensiometers gehängt. Die Messung wird gestartet. Nach Beendigung der Messung wird der nach Harkins-Jordan korrigierte Wert des Ergebnisausdrucks als Oberflächenspannung des zu untersuchenden Produktes in mN/m abgelesen. Es sind mindestens 5 Messungen erforderlich; Standardabweichung wird vorgegeben: 0,3 mN/m.

[0082] Die bei den verschiedenen Konzentrationsstufen gemessenen Oberflächenspannungswerte werden graphisch gegen die Konzentrationswerte aufgetragen. Aus dem Knickpunkt der Oberflächenspannungs-Konzentrationskurve ergibt sich durch Extrapolation die kritische Mizellkonzentration.

Tabelle 4

Oberflächenspannung und CMC-Werte von Lösungen der Verbindungen der allgemeinen Formel (I)

Verbindung	CMC [g/l]	Oberflächenspannung [mN/m]
A1	0,47	39,1
A2	0,39	28,9
B2	0,55	41,0
C	0,58	43,9
D	0,67	41,8
E	0,82	-

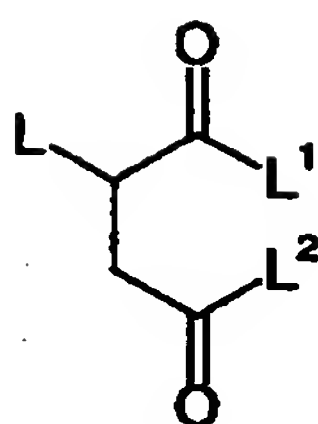
Beispiel 3

Herstellung einer Verbindung der allgemeinen Formel (II)

[0083] Ein 2 l-Vierhalskolben mit Rührer, Tropftrichter und Thermoelement wird mit 300 g Polyethylenglykol ($M_n = 300$; Pluriol E®300 der BASF AG Ludwigshafen) befüllt und bei 90°C 30 min lang im Vakuum entgast. Es wird auf 80°C gekühlt, und unter N_2 -Atmosphäre werden 375 g PIBSA 550 (Verseifungszahl = 147; $M_w/M_n = 1,23$) zudosiert. Das Gemisch wird stufenweise auf 140°C bzw. 250°C erwärmt. Nach 5 Stunden bei 250°C wird das orangebraune Produkt bei 80 bis 110°C filtriert. Die OH-Zahl des Produkts wurde zu 115 bestimmt; im IR ist eine intensive Bande bei 1736 cm^{-1} (Ester) zu beobachten.

Patentansprüche

1. Verbindung der allgemeinen Formel (I)



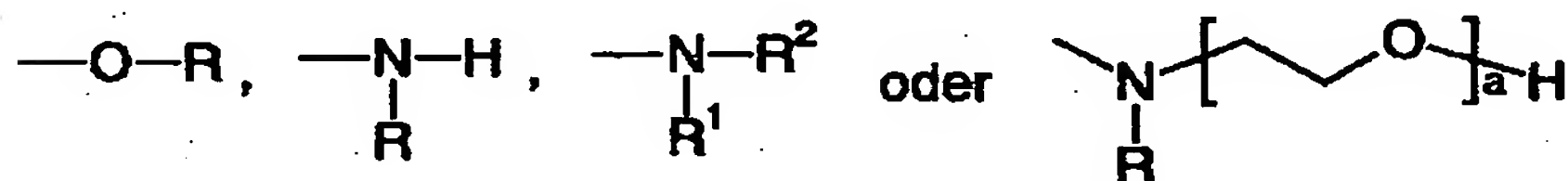
(I)

wobei -L für eine Polyisobutylenylgruppe mit einem zahlenmittleren Molekulargewicht M_n von 300 bis 10000 steht,

-L¹ und -L² unabhängig voneinander für -A¹, -A² oder für -O-M⁺ stehen, wobei einer der beiden -A¹ ist, oder

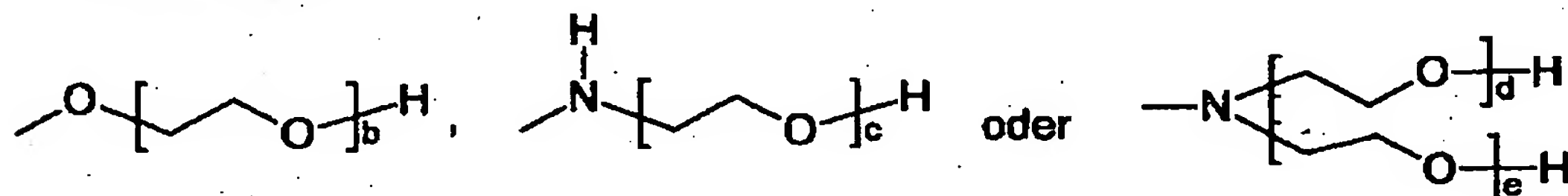
-L¹ und -L² zusammen >N-R sind,

-A¹ die Bedeutung von



hat,

-A² die Bedeutung von

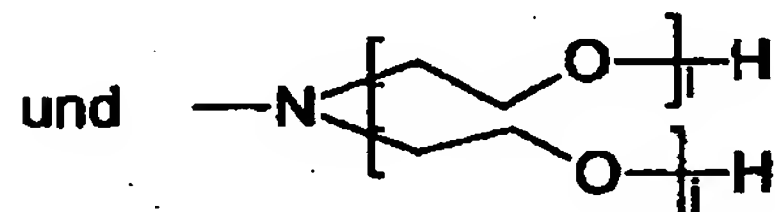
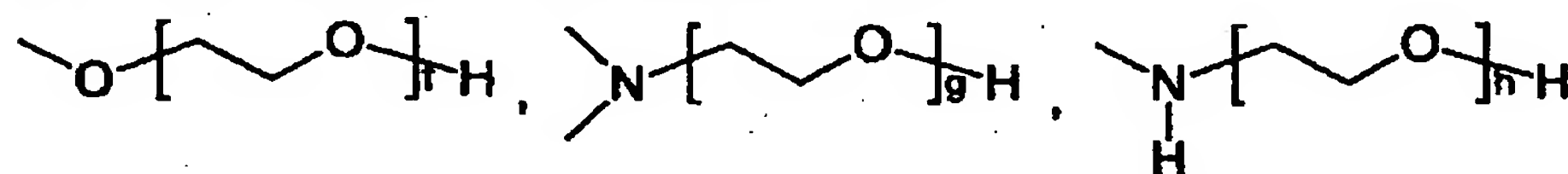


hat,

M⁺ für H⁺, ein Alkalimetallion, 0,5 Erdalkalimetallionen oder NH₄⁺ steht, wobei in NH₄⁺ ein oder mehrere H durch C₁-C₄-Alkylreste ersetzt sein können,

R für einen linearen oder verzweigten gesättigten C₃-C₁₂-Kohlenwasserstoffrest oder für einen cyclischen oder heterocyclischen gesättigten C₄-C₁₂-Kohlenwasserstoffrest steht,

der mindestens zwei Bausteine ausgewählt aus der Gruppe



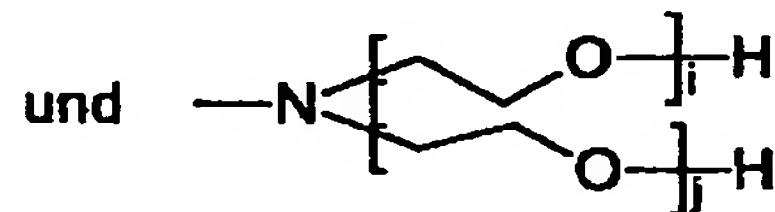
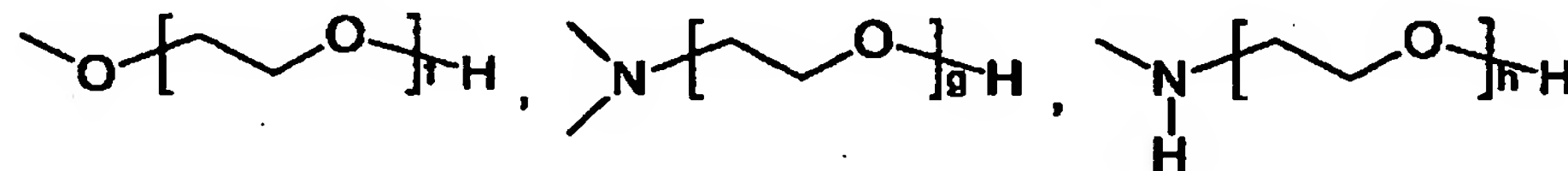
und

gegebenenfalls ein oder mehrere -OH, -NH₂, -NH₃⁺ und/oder -C(H)O trägt und/oder ein oder mehrere nicht benachbarte -O- und/oder N(H)- enthält,

wobei in den N(H)-, -NH₂ bzw. NH₃⁺ ein oder mehrere H durch C₁-C₄-Alkylreste ersetzt sein können,

R¹ und R² unabhängig voneinander für einen linearen gesättigten C₂-C₁₂-Kohlenwasserstoffrest oder für einen verzweigten gesättigten C₃-C₁₂-Kohlenwasserstoffrest stehen,

wobei die beiden Kohlenwasserstoffreste zusammen mindestens zwei Bausteine ausgewählt aus der Gruppe



und gegebenenfalls ein oder mehrere -OH, -NH₂, -NH₃⁺ und/oder -C(H)O tragen und/oder ein oder mehrere nicht benachbarte -O- und/oder N(H)- enthalten,

wobei in den -N(H)-, -NH₂ bzw. -NH₃⁺ ein oder mehrere H durch C₁-C₄-Alkylreste ersetzt sein können, und

a, b, c, d, e, f, g, h, i und j in den einzelnen Bausteinen gleich oder unterschiedlich und ganze Zahlen von 1 bis 50

sind.

2. Verbindung nach Anspruch 1, dadurch gekennzeichnet, dass der Anteil von $A^1 + A^2$ an der Verbindung der allgemeinen Formel (I) mindestens 15 Gew.-%, bevorzugt 30 Gew.-%, besonders bevorzugt 40 bis 60 Gew.-%, beträgt.

3. Verbindung nach Anspruch 1 oder 2, dadurch gekennzeichnet, dass -L für eine Polyisobutylenylgruppe mit einem zahlenmittleren Molekulargewicht M_n von 300 bis 1000, insbesondere von 350 bis 950, oder für eine Polyisobutylenylgruppe mit einem zahlenmittleren Molekulargewicht von 2000 bis 10000, insbesondere von 2000 bis 5500, steht.

4. Verbindung nach einem der Ansprüche 1 bis 3, dadurch gekennzeichnet, dass -L für eine Polyisobutylenylgruppe steht, die eine Polydispersität $\leq 3,0$, bevorzugt von 1,1 bis 2,5, besonders bevorzugt von 1,1 bis 2,0, aufweist.

5. Verbindung nach einem der Ansprüche 1 bis 4, dadurch gekennzeichnet, dass -L für eine Polyisobutylenylgruppe steht, die zu mindestens 80 Gew.-% aus Isobutyleneneinheiten aufgebaut ist.

6. Verbindung nach einem der Ansprüche 1 bis 5, dadurch gekennzeichnet, dass einer der beiden Substituenten $-L^1$ und $-L^2-O-M^+$ und der andere $-O-R$, $-N(H)R$ oder $-NR^1R^2$ ist und

R für einen linearen oder verzweigten gesättigten C_4-C_{12} -Kohlenwasserstoffrest steht, der 3 bis 10 Substituenten ausgewählt aus der Gruppe $-O[CH_2-CH_2-O]_fH$ und $-N(H)[CH_2-CH_2-O]_hH$ und gegebenenfalls

ein oder mehrere $-OH$, $-NH_2$ und/oder $-C(H)O$ trägt und/oder

ein oder mehrere $-O-$ und/oder $-N(H)-$ enthält,

wobei f und h in den einzelnen Substituenten gleich oder unterschiedlich und ganze Zahlen von 1 bis 10 sind bzw. R^1 und R^2 unabhängig voneinander für zwei lineare oder verzweigte gesättigte Kohlenwasserstoffreste mit insgesamt 4 bis 12 C-Atomen stehen,

die zusammen insgesamt 3 bis 10 Substituenten ausgewählt aus der Gruppe $-O[CH_2-CH_2-O]_fH$ und $N(H)[CH_2-CH_2-O]_hH$ und gegebenenfalls

ein oder mehrere $-OH$, $-NH_2$ und/oder $-C(H)O$ tragen und/oder

ein oder mehrere $-O-$ und/oder $-N(H)-$ enthalten,

wobei f und h in den einzelnen Substituenten gleich oder unterschiedlich und ganze Zahlen von 1 bis 10 sind.

7. Verbindung nach Anspruch 6, dadurch gekennzeichnet, dass

einer der beiden Substituenten $-L^1$ und $-L^2-O-M^+$ und der andere $-O-R$, oder $-N(H)R$ ist,

R für einen linearen oder verzweigten gesättigten C_4-C_{12} -Kohlenwasserstoffrest steht,

der 3 bis 10, insbesondere 3 bis 6, $-O[CH_2-CH_2-O]_fH$ -Substituenten und gegebenenfalls ein oder mehrere $-OH$ und/oder $-C(H)O$ trägt,

wobei f in den einzelnen $-O[CH_2-CH_2-O]_fH$ -Substituenten gleich oder unterschiedlich und eine ganze Zahl von 1 bis 10 ist.

8. Verbindung nach einem der Ansprüche 1 bis 5, dadurch gekennzeichnet, dass

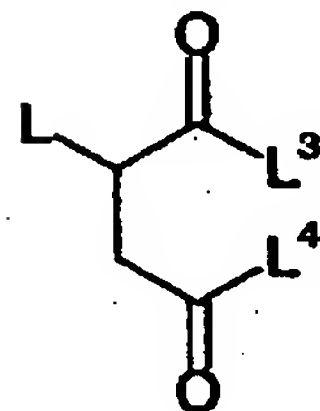
$-L^1$ und $-L^2$ zusammen $> N-R$ sind, und

R für einen linearen oder verzweigten gesättigten C_4-C_{12} -Kohlenwasserstoffrest steht,

der 3 bis 10, insbesondere 3 bis 6, $-O[CH_2-CH_2-O]_fH$ -Substituenten und gegebenenfalls ein oder mehrere $-OH$ und/oder $-C(H)O$ trägt,

wobei f in den einzelnen $-O[CH_2-CH_2-O]_fH$ -Substituenten gleich oder unterschiedlich und eine ganze Zahl von 1 bis 10 ist.

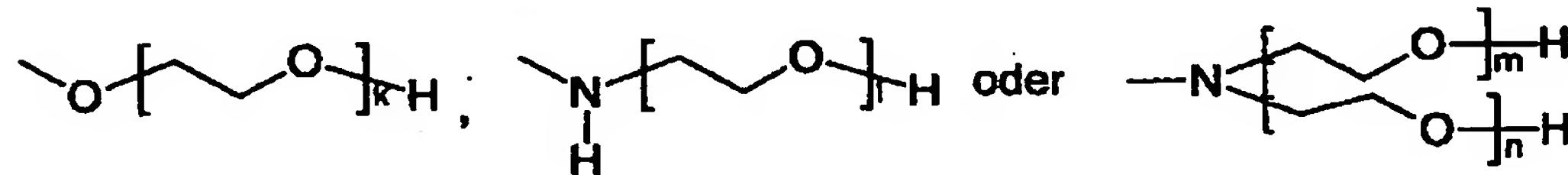
9. Verbindung der allgemeinen Formel (II)



(II)

wobei -L für eine Polyisobutylenylgruppe mit einem zahlenmittleren Molekulargewicht M_n von 300 bis 10000 steht,

$-L^3$ und $-L^4$ unabhängig voneinander

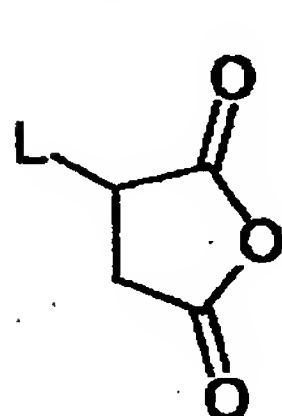


sind, und

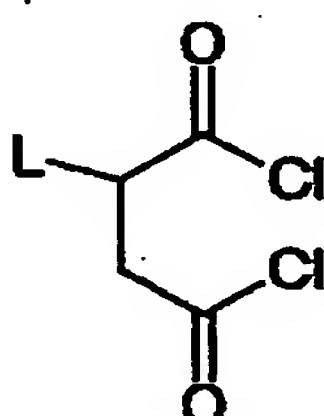
k, l und die Summe aus m und n in den einzelnen Einheiten gleich oder unterschiedlich und ganze Zahlen von 4 bis 50 sind.

10. Verfahren zur Herstellung von Verbindungen der allgemeinen Formel (I) gemäß einem der Ansprüche 1 bis 8 enthaltend folgende Verfahrensschritte:

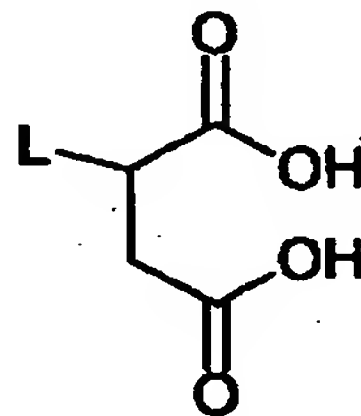
a) Umsetzung von Polyisobutylen mit Fumarsäuredichlorid, Fumarsäure, Maleinsäuredichlorid, Maleinsäure oder Maleinsäureanhydrid zu Verbindungen der allgemeinen Formel (IIIa), (IIIb) oder (IIIc),



(IIIa)



(IIIb)



(IIIc)

b) Umsetzung der durch Schritt a) erhaltenen Verbindungen der allgemeinen Formel (IIIa), (IIIb) oder (IIIc) mit einem polaren Reaktionspartner ausgewählt aus der Gruppe R^*OH , R^*NH_2 und R^1R^2NH und

c) Umsetzung der durch Schritt b) erhaltenen Reaktionsprodukte mit Ethylenoxid, sowie

d) gegebenenfalls Hydrolyse von vorhandenen $-COCl$ zu $-CO_2H$,

e) gegebenenfalls Überführung von vorhandenen $-CO_2H$ und/oder $-COCl$ mit NH_3 , Aminen oder (Erd)Alkalimetallsalzen in die entsprechenden Salze,

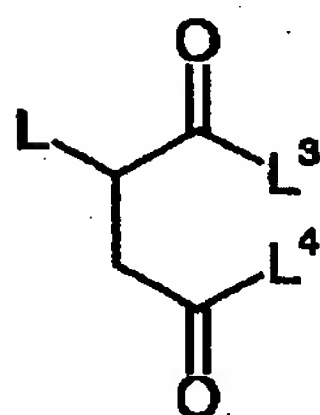
wobei R^* für einen linearen oder verzweigten gesättigten C_3-C_{12} -Kohlenwasserstoffrest oder für einen cyclischen oder heterocyclischen C_4-C_{12} -Kohlenwasserstoffrest steht, der mindestens zwei Bausteine ausgewählt aus der Gruppe $-OH$, $-N(H)-$ und NH_2 enthält und

gegebenenfalls ein oder mehrere $-NH_3^+$ und/oder $-C(H)O$ trägt und/oder ein oder mehrere $-O-$ enthält, und

R^1 und R^2 unabhängig voneinander für einen linearen gesättigten C_2-C_{12} -Kohlenwasserstoffrest oder für einen verzweigten gesättigten C_3-C_{12} -Kohlenwasserstoffrest stehen, wobei die beiden Kohlenwasserstoffreste zusammen mindestens zwei Bausteine ausgewählt aus der Gruppe $-OH$, $-N(H)-$ und $-NH_2$ enthalten und gegebenenfalls ein oder mehrere $-NH_3^+$ und/oder $-C(H)O$ tragen und/oder ein oder mehrere $-O-$ enthalten,

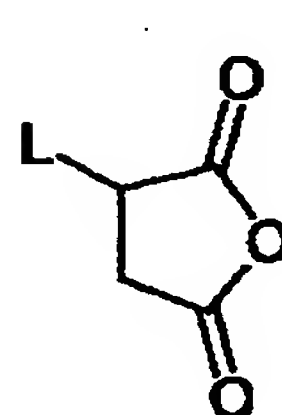
wobei in den $N(H)-$, $-NH_2$ und/oder $-NH_3^+$ zwar ein oder mehrere H durch C_1-C_4 -Alkylreste ersetzt sein können, aber immer noch mindestens zwei Bausteine ausgewählt aus der Gruppe $-OH$, $-N(H)-$ und $-NH_2$ als solche vorliegen müssen.

11. Verfahren zur Herstellung von Verbindungen der allgemeinen Formel (II) gemäß Anspruch 9 enthaltend folgende Verfahrensschritte:

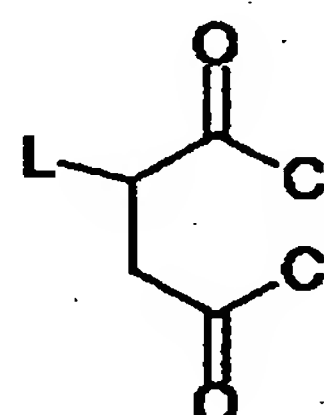


(II)

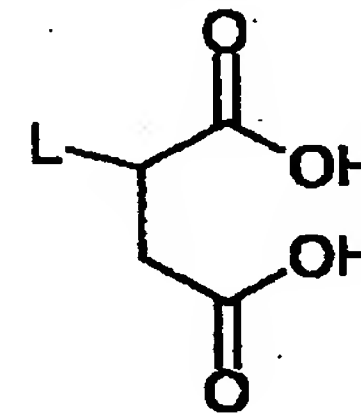
α) Umsetzung von Polyisobutylen mit Fumarsäuredichlorid, Fumarsäure, Maleinsäuredichlorid, Maleinsäure oder Maleinsäureanhydrid zu Verbindungen der allgemeinen Formel (IIIa), (IIIb) oder (IIIc),



(IIIa)



(IIIb)



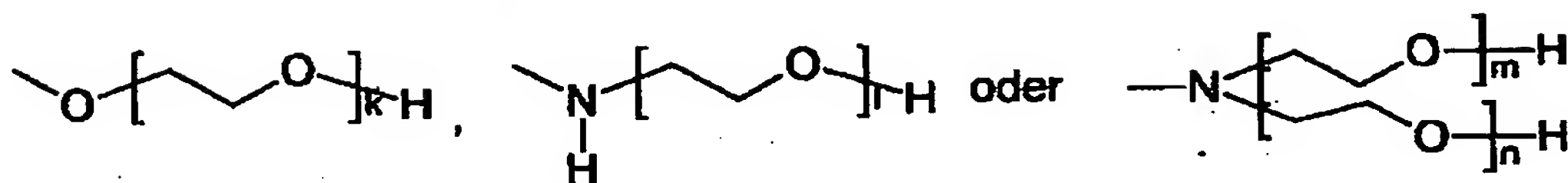
(IIIc)

β) gegebenenfalls Umsetzung der Verbindungen (IIIa) und (IIIc) mit Ammoniak, Ethanolamin oder Diethanolamin,

γ) Umsetzung der durch die Schritte a) und β) erhaltenen Verbindungen mit Ethylenoxid, Oligo- oder Polyethylenglykol,

wobei $-L$ für eine Polyisobutylenylgruppe mit einem zahlenmittleren Molekulargewicht M_n von 300 bis 10000 steht,

$-L^3$ und $-L^4$ unabhängig voneinander



sind, und

k, l und die Summe aus m und n in den einzelnen Einheiten gleich oder unterschiedlich und ganze Zahlen von 4 bis 50 sind.

12. Öl-in-Wasser-Emulsion enthaltend 60 bis 95 Gew.-% Wasser, 3 bis 35 Gew.-% Öl, und 0,2 bis 10 Gew.-%, vorzugsweise 0,5 bis 5 Gew.-%, einer oder mehrerer Verbindungen der allgemeinen Formel (I) und/oder (II) gemäß einem der Ansprüche 1 bis 9 als Emulgator.

13. Emulsion nach Anspruch 12, dadurch gekennzeichnet, dass neben einer oder mehreren Verbindungen der allgemeinen Formel (I) und/oder (II) ein oder mehrere weitere Emulgatoren, vorzugsweise Sorbitanmonooleat, C₁₃-Oxoalkoholethoxylate oder Alkylphenolethoxylate, und/oder ein oder mehrere Biozide vorhanden sind.

14. Verfahren zur Herstellung einer Emulsion nach Anspruch 12 oder 13, dadurch gekennzeichnet, dass die jeweiligen Komponenten miteinander vermischt und in an sich bekannter Weise emulgiert werden, vorzugsweise in einer Mischdüse.

15. Verwendung einer Verbindung der allgemeinen Formel (I) und/oder (II) nach einem der Ansprüche 1 bis 9 als Tensid, insbesondere in der Galvanochemie, als Schaumdämpfer und als Solubilisator für Öle in Wasch- und Reinigungsformulierungen sowie zur Solubilisierung von Duftstoffen und Pflegeölen für Kosmetikanwendungen, zur Hydrophobierung von Metalloberflächen, bei der Gerbung bzw. Waschung und Entfettung von Leder sowie als Benetzungsmittel für Farben, Lacke und Klebstoffe auf wässriger Basis.